

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИТИНАКИТА

Перовский И.А.

Институт геологии Коми им. Н.П. Юшкина НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, igor-perovskij@yandex.ru

Титаносиликаты щелочных металлов являются перспективными материалами для решения широкого круга задач, связанных с разработкой новых сорбентов радионуклидов, катализаторов, ионопроводящих материалов. Среди природных титаносиликатов широкую известность получил минерал ситинакит, являющийся прототипом синтетического материала CST (IONSIV IE-910, IONSIV IE-911), применяемого в процессах селективного извлечения  $\text{Cs}^{137}$  и  $\text{Sr}^{90}$ .

Технология получения титаносиликатов включает применение золь-гель метода совместно с процессами гидротермального синтеза. В качестве источников титана применяют  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ , а также органический титан, в частности  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Источником кремния, как правило, выступают коллоидный диоксид кремния и силикат натрия. При использовании материалов в промышленных масштабах, помимо высокой эффективности, важным фактором является себестоимость производства и конечная стоимость продукта. Снижение стоимости может быть осуществлено путем использования недорогих прекурсоров, в качестве которых могут быть использованы отходы обогащения титановых руд.

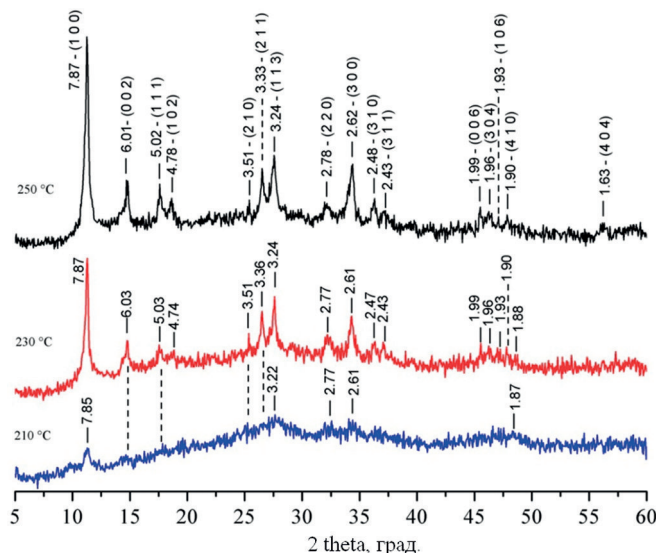


Рис. 1. Рентгенограммы титаносиликатов, синтезированных при 210, 230 и 250 °С

В работе проведено исследование влияния температуры гидротермального процесса на синтез титаносиликата со структурой ситинакита из отходов обогащения лейкоксеновых руд Ярегского месторождения Республики Коми.

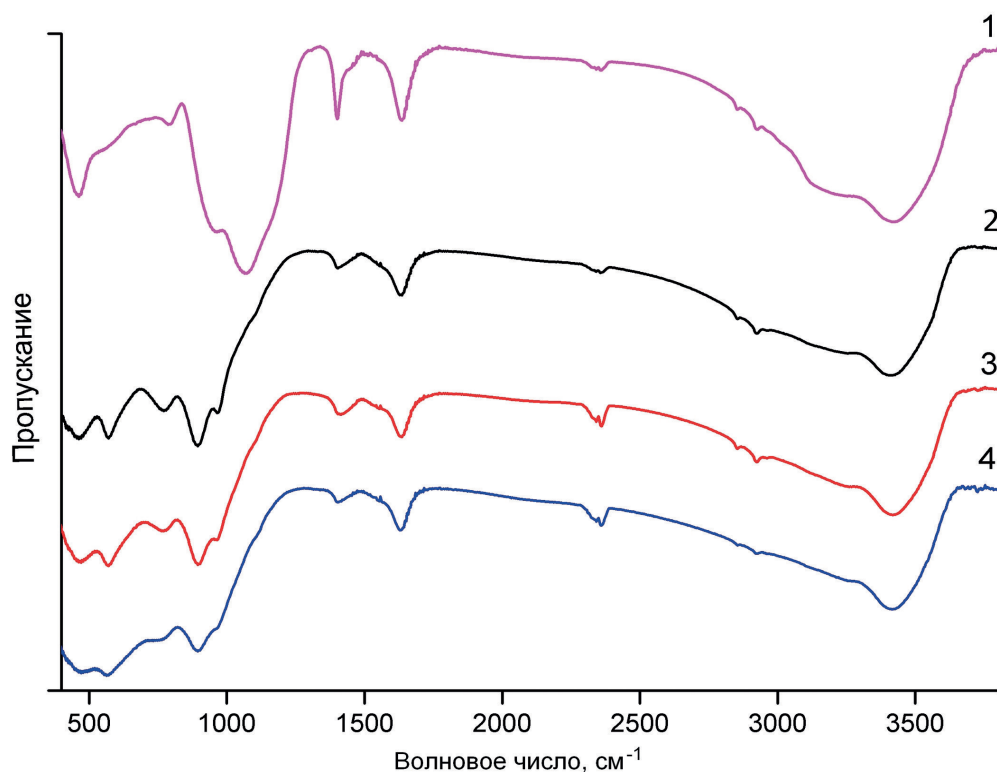


Рис. 2. Инфракрасные спектры исходного прекурсора (1) и титаносиликатов синтезированных при 250 (2), 230 (3) и 210 °С (4)

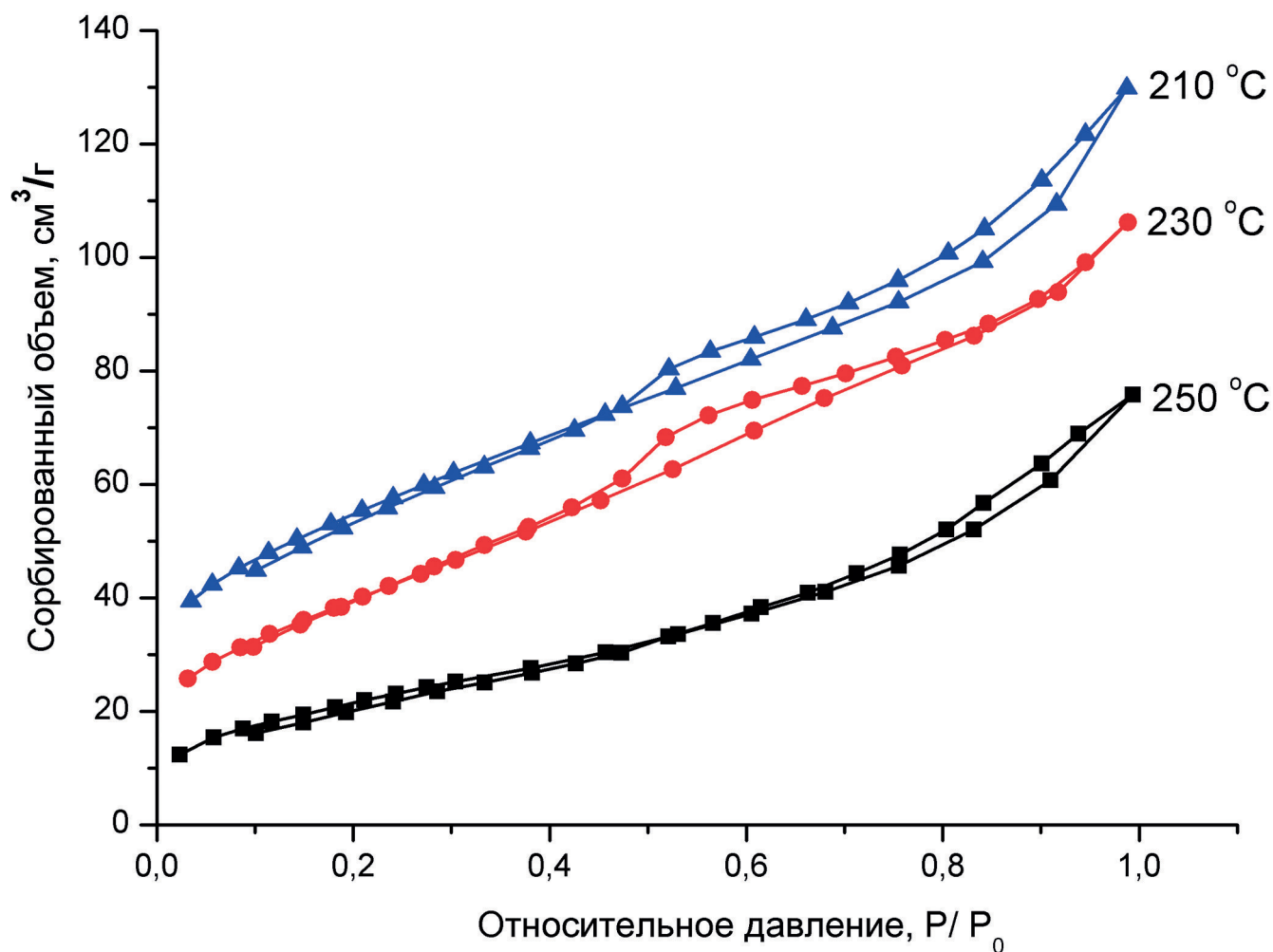


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота ситинакитов, синтезированных при 210, 230 и 250 °C

В качестве темплата для синтеза титаносиликата применяли гидратированный осадок, полученный по оригинальному фтораммонийному способу переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения Республики Коми [Перовский, 2013]. Высушенный гидратированный осадок (0,5г) смешивали с раствором NaOH (1N) и гомогенизировали в течение 20 минут на магнитной мешалке. Синтез проводили в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 45 мл со степенью заполнения 80 %. Соотношение компонентов для направленного синтеза, моль:  $1 \text{ TiO}_2 - 1,2 \text{ SiO}_2 - 6,0 \text{ Na}_2\text{O} - 656 \text{ H}_2\text{O}$ . Гидротермальный синтез проводили в изотермическом режиме при температуре 210, 230 и 250 °C, время синтеза составляло 12 часов. Полученные продукты извлекали, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, затем высушивали при 103 °C до постоянной массы.

Синтезированные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD-6000 SHIMADZU с излучением Cu K $\alpha$  в интервале углов отражения  $2\theta$  от 2 до 60°), инфракрасной спектроскопии (прибор IR-Prestige 21 Shimadzu),

сканирующей электронной микроскопии (высокоразрешающий сканирующий микроскоп Tescan MIRA 3 LMU). Текстуальные свойства образцов оценивали по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости NOVA 1200e Quantachrome.

По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что уменьшение температуры синтеза снижает кристалличность титаносиликата, а идентифицированные пики на дифрактограммах соответствуют фазе ситинакита. Данные инфракрасной спектроскопии подтверждают формирование исключительно фазы ситинакита. ИК спектры полученных образцов аналогичны спектру природного титаносиликата [Chukanov, 2014], а полосы поглощения исходного прекурсора отсутствуют (рис. 2).

Анализ экспериментальных результатов адсорбции-десорбции азота показал, что для всех образцов по классификации IUPAC построенные изотермы относятся к IV (a) типу (рис. 3). Изотермы имеют петлю гистерезиса близкую к типу H3, что свидетельствует о существовании щелевидных капилляров с параллельными пластинами [Thommes, 2015].

Таблица 1. Текстульные характеристики ситиначитов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мик.пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
210 °С	192.6	0.185	0.103
230 °С	146.7	0.168	0.078
250 °С	79.8	0.120	0.044

При понижении температуры синтеза происходит увеличение удельной поверхности и объема пор ситиначита (табл. 1).

Таким образом, установлено что в диапазоне температур от 210 до 250 °С формируется только фаза ситиначита (других фаз не диагностировано). Повышение температуры синтеза приводит к снижению удельной поверхности и объема пор ситиначитов, что может повлиять на свойства синтезированного титаносиликата. Уменьшение температуры синтеза позволяет снизить затраты на себестоимость конечного продукта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-35-00017 мол\_а. Автор выражает благодарность ЦКП «Геонаука» за помощь в проведении аналитических работ.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Перовский И.А., Игнатьев Г.В. Фтораммонийный способ обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения // Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии: Сборник статей по материалам докладов VII Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2013. С. 110–116.
2. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Springer Geochemistry/Mineralogy, 2014. Т. 1. 1707 p.
3. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87, Issue 9–10. pp. 1051–1069.